



CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage, as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231 on March 6, 2001.

TERESE J. WELCH

Terese J. Welch
Signature

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN THE APPLICATION OF

SHIN UTSUNOMIYA, ET AL

DOCKET NO.: KOGYO-7

SERIAL NO.: 09/761,025

EXAMINER: UNKNOWN

FILED: JANUARY 16, 2001

ART UNIT: UNKNOWN

TITLE: POLYMER COMPOUND, METHOD OF PRODUCING THE SAME
PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, AND PATTERN FORMATION METHOD

WILMINGTON, DE

DATE: MARCH 6, 2001

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Asst. Commissioner for Patent
Washington, DC 20231

Sir:

Certified copies of Japanese Application Nos. 2000-007728 and 2000-395738 are submitted herewith in support of applicants' priority claim under 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Brian A. Gomez

Brian A. Gomez
Attorney for Applicants
Registration No. 44,718
Telephone: 302-426-0610

Enclosures

L:\clients\Kurihara\Kogyo-7\documents\Submission of Priority Documents.doc

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 1月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-007728

出 願 人

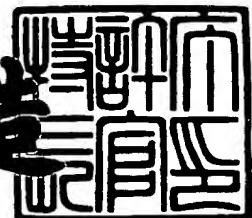
Applicant(s):

東洋合成工業株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3107705

【書類名】 特許願

【整理番号】 T0199013

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村萩原 3 8 0 5 東洋合成工業株式会社
社 感光材研究所内

【氏名】 宇都宮 伸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村萩原 3 8 0 5 東洋合成工業株式会社
社 感光材研究所内

【氏名】 山田 聖悟

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【ブルーフの要否】 要

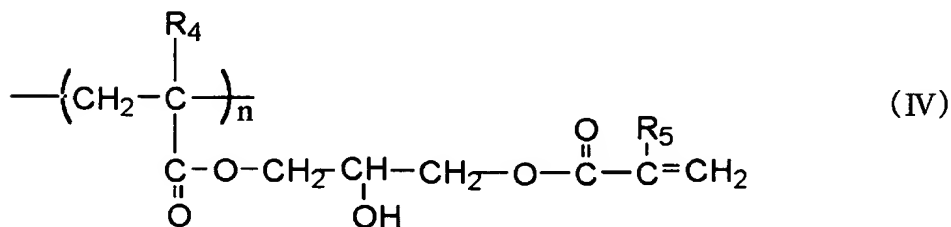
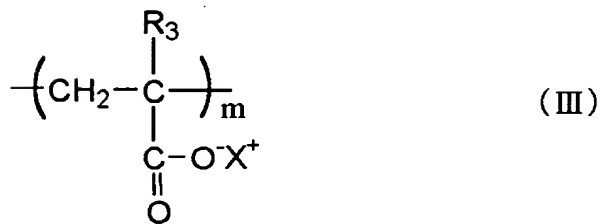
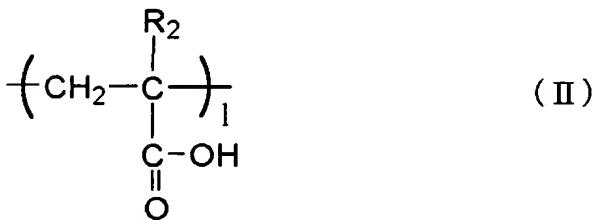
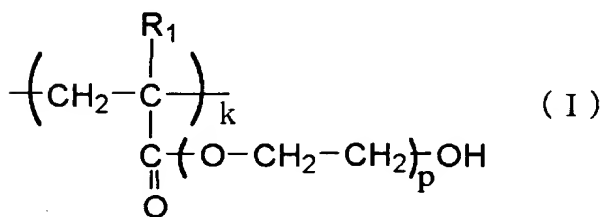
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂及び感光性組成物並びにパターン形式方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) ~ (IV) に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $60 \text{ mol} \% \leq (l+m+n) \leq 98 \text{ mol} \%$ 、及び $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 70 \text{ mol} \%$ の範囲にあることを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のそれぞれは水素又はメチル基で、両者が混在してもよい。
X はアルカリ金属、アンモニウム、又は有機アミン。p は 1 ~ 3 の整数を表す。

)

【請求項 2】 請求項 1 において、一般式 (I) ～ (IV) に示される構成単位以外の構成単位を 1 0 m o l % 以下含むことを特徴とする高分子化合物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、一般式 (IV) の付加物は、重合禁止剤として N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩及び 4 - ヒドロキシ 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルの少なくとも一方を用いて付加されたものであることを特徴とする高分子化合物。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 の高分子化合物を成分とすることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 5】 請求項 4 において、溶媒として水を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 の組成物を用いて塗膜を形成する工程と、中性近傍の水を用いて現像する工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明は、ネガ型感光性組成物を構成する高分子化合物ならびにそれを用いた感光性組成物において、特に水性現像液で現像可能であり、良好なパターンニング性を有する高分子化合物および感光性組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

光重合型レジストに於いて水性現像液で現像可能な感光性組成物として、カルボキシル基含有アクリル系又はメタアクリル系共重合体に、アクリレートモノマー又はメタアクリレートモノマー、(以下、アクリル酸及びメタアクリル酸を(メタ)アクリル酸、アクリレート及びメタアクリレートを(メタ)アクリレートと記載する)を添加したものが知られている。これらは様々な分野で開発、利用されており、例えば、特開平 9 - 2 3 6 9 1 7 号公報、特開平 9 - 2 4 9 8 2 3 号公報等にも示されるように、プリント配線板の製造工程で利用されるフォトリソグラフィレジスト等の用途に使用されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのレジストは水溶性が低く、現像液にアルカリ溶液を使用しているため、現像液を取り扱う際には注意を要する。また、硬化物の強度を上げるために（メタ）アクリレート系モノマーを添加する必要があるが、（メタ）アクリレート系モノマーは一般に皮膚刺激性が強く、引火性であることが多いため取り扱い上の問題が多く好ましくない。

【 0 0 0 4 】

本発明はこのような事情に鑑み、引火性がなく、安全な取り扱いができ、水現像が可能で、かつモノマーの添加がなくても高解像度が得られる感光性組成物とすることができる高分子化合物及びそれを用いた感光性組成物及びパターン形成方法を提供することを課題とする。

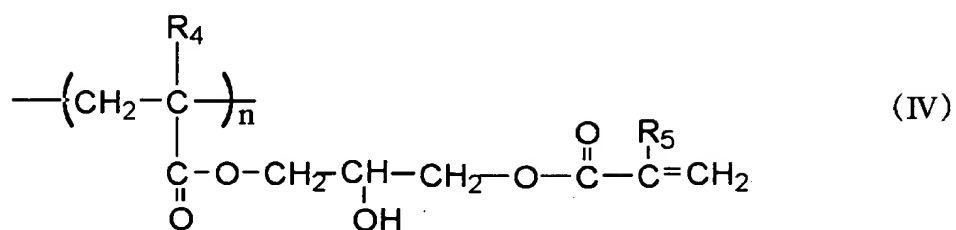
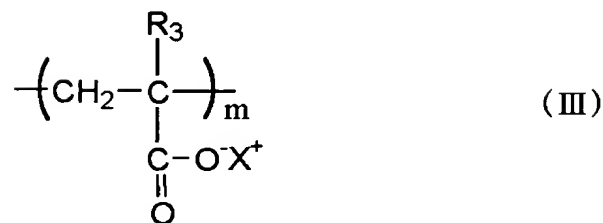
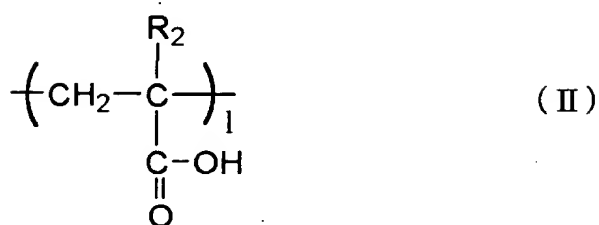
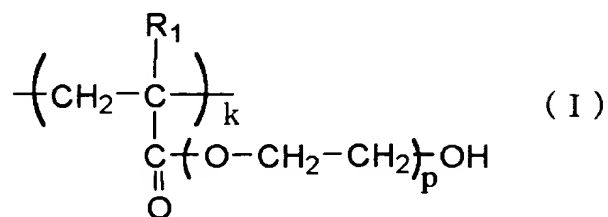
【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の第 1 の態様は、下記一般式（I）に示される構成単位を含有し、（II）（III）（IV）の構成単位の比率が、 $60 \text{ mol} \% \leq (l+m+n) \leq 98 \text{ mol} \%$ 、かつ $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 70 \text{ mol} \%$ の範囲である高分子化合物にある。

【 0 0 0 6 】

【化 2】



【0007】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、一般式(I)～(IV)に示される構成単位以外の構成単位を10m o 1%以下含むことを特徴とする高分子化合物にある。

【0008】

本発明の第3の態様は第1又は2の態様において、一般式(IV)の付加物は、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩及び4-ヒドロキシ2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの少なくとも一方を用いて付加されたものであることを特徴とする高分子化合物にある。

【0009】

本発明の第4の態様は、第1、2又は3の態様の高分子化合物を成分とすることを特徴とする感光性組成物にある。

【0010】

本発明の第5の態様は、第4の態様において、溶媒として水を含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【0011】

本発明の第6の態様は、第4又は5の態様の組成物を用いて塗膜を形成する工程と、中性近傍の水を用いて現像する工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法にある。

【0012】

かかる本発明は、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート若しくはポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートとの共重合体へ、グリシジル(メタ)アクリレートオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートを特定割合で付加させることにより、水現像可能であり、基材への密着性が良好で、耐酸性も高いという知見に基づいて完成されたものである。

【0013】

本発明の高分子化合物中に含まれる(メタ)アクリル酸グリシジル(メタ)アクリレート付加物の成分比(上述したn)は、15～70mol%が好ましい。

(メタ)アクリル酸グリシジル(メタ)アクリレート付加物の比率が低すぎれば必要な現像性が得られず、多すぎればレジストの水溶性が低くなり、現像性が低下する場合がある。

【0014】

残りの成分は2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートのみでも、他の共重合成分を含んでも良い。共重合成分は、本発明の高分子化合物の接着性、硬化膜物性を損なわないために10mol%未満であることが好ましい。

【0015】

他の共重合成分としては、マレイン酸等の不飽和有機酸およびそれらの無水物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ

）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の（メタ）アクリレート類、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、N，N-ジエチルメタクリルアミド等のアクリルアミド類、スチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール等を挙げることが出来る。

【0016】

本発明の高分子化合物を合成するには、溶剤中で重合開始剤を使用して重合を行うことが好ましい。使用する溶剤に特に制限はないが、本発明の高分子化合物が溶解する組成が望ましい。

【0017】

溶剤の一例としては、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエ

ーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

溶剤の使用量は、溶液中の高分子化合物が20～60wt%になるよう調整することが好ましい。より好ましくは30～40wt%である。高分子化合物比が20wt%以下では重合速度が遅く、未反応モノマーが残留する場合がある。60wt%以上では粘度が高く取り扱いが難しく、反応速度の調節も困難になるなどの問題がある。

【 0 0 1 9 】

重合開始剤は熱重合開始剤、光重合開始剤、レドックス系開始剤等、公知のものを使用できるが、取り扱いの容易さ、反応速度と分子量調節のしやすさから、過酸化物系、アゾ系等のラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

重合開始剤の一例である、過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) シクロドデカン、イソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、こはく酸パーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、オクタノイルパーオ

キサイド、ステアロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、パーオキシネオデカン酸クミルエステル、パーオキシネオデカン酸オクチルエステル、パーオキシネオデカン酸ヘキシルエステル、パーオキシネオデカン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシピバリン酸ターシャリヘキシルエステル、パーオキシピバリン酸ターシャリブチルエステル、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸ターシャリヘキシルエステル、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシ-3-メチルプロピオン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシラウリン酸ターシャリブチルエステル、ターシャリブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ターシャリブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、過酢酸ターシャリブチルエステル、過安息香酸ターシャリヘキシルエステル、過安息香酸ターシャリブチルエステル等が挙げられる。これらの過酸化物に還元剤を加えてレドックス開始剤系とすることも可能である。

【0021】

アゾ系開始剤としては、1, 1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノ-プロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2,

2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-[1, 1-ビス(2-ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロピオンアミド)2水塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ-吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチルエステル(ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業株式会社製: V-601)、シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド等が挙げられる。

【0022】

上記の過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤に加え、好ましい分子量範囲を達成するために、連鎖移動剤、連鎖停止剤、重合促進剤等、公知の分子量調節剤を添加することも出来る。

【0023】

このようにして合成された高分子化合物に、必要に応じて触媒、溶媒、(メタ)アクリロイル基の重合を抑制するための重合禁止剤を加え、所定時間加熱することによりグリシジル(メタ)アクリレートを付加させる。

【0024】

このときの触媒としては、ピリジン、キノリン、イミダゾール、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム化合物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0025】

また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t-ブチルハイドロキノン、t-ブチルカテコール、N-メチル-N-ニ

トロソアニリンまたはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アンモニウム塩（和光純薬工業株式会社製：Q-1300）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アルミニウム塩（和光純薬工業株式会社製：Q-1301）、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられるが、特にN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン アルミニウム塩、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルが好適である。

【0026】

このようにして合成された高分子化合物に、水溶性、現像性の増加を目的として、無機のアルカリ化合物または有機アミンで中和を行うことも可能である。無機のアルカリ化合物としては苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物やアンモニア等が挙げられ、有機アミンとしてはトリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルコールアミン類、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類等が挙げられる。

【0027】

中和度は高分子化合物の組成、分子量、目的とする水溶性、現像性によって適正值が変化するため、一概に言えないが、高分子化合物のカルボン酸基に対し0～20mol%の範囲が好ましい。中和度が高すぎるとパターンの耐水性、対薬品性が低下する。

【0028】

このようにして合成された高分子化合物は、精製、保存、溶剤変更などの目的で、固体として取り出すことができ、これを用いて感光性組成物を構成することにより、有機溶剤を含まない感光性組成物とすることが出来る。取り出し方法に制限は無いが、スプレー乾燥、フィルム乾燥、貧溶媒への滴下、再沈等が挙げられる。

【0029】

このようにして合成された高分子化合物を用いて感光性組成物を構成するには、光重合開始剤、光増感剤を混合することが必要である。これらの化合物は溶剤に溶解、もしくは分散した状態で混合するか、高分子化合物に対し化学的に結合

させてもよい。

【0030】

適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン、アントラキノン-2-スルホン酸塩、アントラキノン-2, 6-ジスルホン酸塩、等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, -ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等ベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等、アクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、およびこれら

の混合物等が挙げられる。

【0031】

これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することも出来る。これらの例として、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0032】

本発明の感光性組成物は溶液又はペーストの形態とすることができるが、他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。また、感度向上、流動特性調節、架橋密度向上等の目的で（メタ）アクリレート類を添加することもできる。

【0033】

かかる（メタ）アクリレート類としては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート（プロピレン基の数が2～14のもの）、ポリプロピレングリコールジメタクリレート（プロピレン基の数が2～14のもの）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAジオキシエ

チレンジメタクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジメタクリレート、多価カルボン酸（無水フタル酸等）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（ β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート等）とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル（アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等）などが挙げられる。

【0034】

本発明の感光性組成物は、溶液、またはペーストとして塗布される。塗布方法は特に制限されないが、スクリーン印刷、カーテンコート、ブレードコート、スピコート、スプレーコート、ディップコート、スリットコート等が適用される。

【0035】

塗布された溶液、またはペーストは、乾燥工程を経た後、所定のマスクを介し、UV、もしくは電子線で露光が行われる。

【0036】

露光した塗膜を湿式で現像することにより、パターンを形成することができる。

【0037】

現像方法は、スプレー式、パドル式、浸漬式等、いずれも可能であるが、残渣の少ないスプレー式が好ましい。必要に応じて、超音波等を照射することもできる。

【0038】

現像液としては、中性の水を用いるのが好ましいが、弱酸性、弱アルカリ性であってもかまわない。現像性補助の目的で有機溶剤、界面活性剤、消泡剤等を添加することも可能である。

【 0 0 3 9 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施例を説明するが、（この高分子化合物を用いて構成される感光性組成物の種類、使用目的によって異なるため、）あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

【 0 0 4 0 】

（合成例 1）

2-ヒドロキシエチルアクリレート 43.5 g、メタクリル酸 130.5 g、ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（和光純薬製：V-601）6.8 g をプロピレングリコール 87.0 g に溶解させた後、窒素気流下で 80℃ に保持したプロピレングリコール 457.4 g 中に 2 時間かけて滴下した。そのまま 4 時間熟成したのち、反応温度を 100℃ まで上げ、2 時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度 80℃ まで冷却したものにピリジン 13.0 g、プロピレングリコール 32.0 g に溶解させた N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム（和光純薬製：Q-1300）0.6 g をそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート 116.0 g を 30 分かけて滴下し 80℃ のまま 6 時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液（A）を得た。

【 0 0 4 1 】

得られた高分子化合物の一般式（I）～（IV）のモル％は、 $k = 13.8 \text{ mol } \%$ 、 $(1+m) = 56.2 \text{ mol } \%$ 、 $n = 30.0 \text{ mol } \%$ 、 $(m+1+n) = 86.2 \text{ mol } \%$ であった。

【 0 0 4 2 】

（合成例 2）

合成例 1 で得られた高分子溶液（A）100 g を、攪拌機を備えた 1000 ml 酢酸エチル溶液中へ滴下し、1 時間分散を行った後、濾別、乾燥を行い白色粉末（B）を得た。

【 0 0 4 3 】

（合成例 3）

2-ヒドロキシエチルアクリレート 60.0 g、アクリル酸 180.0 g、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) (和光純薬製: V-601) 2.0 g をプロピレングリコール 63.0 g に溶解させた後、窒素気流下で 80℃ に保持したプロピレングリコール 356.9 g 中に 2 時間かけて滴下した。そのまま 4 時間熟成したのち、反応温度を 100℃ まで上げ、2 時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度 80℃ まで冷却したものにピリジン 17.8 g、プロピレングリコール 32.0 g に溶解させた N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム (和光純薬製: Q-1300) 0.4 g をそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート 160.0 g を 30 分かけて滴下し 80℃ のまま 6 時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液 (C) を得た。

【0044】

得られた高分子化合物の一般式 (I) ~ (IV) のモル%は、 $k = 12.4 \text{ mol } 1\%$ 、 $(1+m) = 60.6 \text{ mol } 1\%$ 、 $n = 27.0 \text{ mol } 1\%$ 、 $(1+m+n) = 27.3 \text{ mol } 1\%$ であった。

【0045】

(比較合成例 1)

メチルメタクリレート 80.0 g、イソブチルメタクリレート 5.0 g、アクリル酸 15.0 g、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) (和光純薬製: V-601) 0.7 g の混合液を、窒素気流下で 80℃ に保持したジエチレングリコールモノブチルエーテル 65.0 g 中に 5 時間かけて滴下した。そのまま 1 時間熟成したのち、反応温度を 100℃ まで上げ、2 時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度 80℃ まで冷却したものにピリジン 1.5 g、重合禁止剤としてハイドロキノン 0.2 g をそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート 15.0 g を 30 分かけて滴下し 80℃ のまま 6 時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液 (D) を得た。

【0046】

得られた高分子化合物の一般式 (I) ~ (IV) のモル%は、 $(1+n) = 18.1 \text{ mol } 1\%$ 、 $n = 9.2 \text{ mol } 1\%$ 、 $(1+m+n) = 27.3 \text{ mol } 1\%$ であった

【 0 0 4 7 】

(実施例 1)

合成例 1 で得られた高分子溶液 (A) 1 0 0 g に、中和アルカリとして 1 0 % - N a O H 水溶液 2 . 7 g 、光重合開始材として 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (C I B A - G E I G Y 製 : 製品名 I r g a c u r e 2 9 5 9) 1 . 8 g 、イオン交換水 6 5 g を添加して感光性組成物を得た。

【 0 0 4 8 】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、8 0 ° C のクリーンオーブンで 2 0 分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2 . 5 m W / c m ² の超高压水銀灯で 1 3 5 0 m J / c m ² の紫外線を照射した後、イオン交換水で 3 0 秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は 5 μ m 、解像度は 1 0 μ m であり、感度はウグラスステップタブレットで 5 段であった。

【 0 0 4 9 】

この感光性組成物を 4 0 ° C で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2 週間後でも物性に変化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【 0 0 5 0 】

(実施例 2)

合成例 2 で得られた白色粉末 (B) 3 5 g に、中和アルカリとして 1 0 % - N a O H 水溶液 2 . 7 g 、光重合開始材として 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (C I B A - G E I G Y 製 : 製品名 I r g a c u r e 2 9 5 9) 1 . 8 g 、イオン交換水 1 3 0 g を添加し、十分に溶解させ感光性組成物を得た。

【 0 0 5 1 】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、8 0 ° C のクリーンオーブンで 2 0 分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備

えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1350 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で 30 秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5 \mu\text{m}$ 、解像度は $10 \mu\text{m}$ であり、感度はウグラステップタブレットで 5 段であった。

【0052】

この感光性組成物を 40°C で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2 週間後でも物性に変化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【0053】

(実施例 3)

合成例 3 で得られた高分子溶液 (C) 100 g に、中和アルカリとして 10% -NaOH 水溶液 6.8 g 、光重合開始材として 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (CIBA-GEIGY 製: 製品名 I r g a c u r e 2 9 5 9) 2.5 g 、イオン交換水 50 g を添加して感光性組成物を得た。

【0054】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、 80°C のクリーンオーブンで 20 分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1350 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で 30 秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5 \mu\text{m}$ 、解像度は $15 \mu\text{m}$ であり、感度はウグラステップタブレットで 7 段であった。

【0055】

この感光性組成物を 40°C で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2 週間後でも物性に変化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【0056】

(比較例 1)

比較合成例 1 で得られた高分子溶液 (D) 60 g に、ペンタエリスリトールト

リアクリレート 15 g、中和アルカリとしてジメチルエタノールアミン 3.0 g、光重合開始材として 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1 (CIBA-GEIGY 製: 製品名 I r g a c u r e 907) 2g、イオン交換水 48 g を添加して感光性組成物を得た。

【0057】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、80℃のクリーンオーブンで20分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 $2.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の超高圧水銀灯で $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、イオン交換水で30秒間スプレー現像を行ったがパターンを得ることは出来なかった。

【0058】

また、この感光性組成物を40℃で2週間保存したところ、成分の分離が確認された。

【0059】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の高分子化合物は、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシメタアクリレートもしくは、ポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートとの共重合体へ、グリシジル(メタ)アクリレートオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートを特定割合で付加させたので、水現像可能であり、ガラス・金属基板への接着性に優れ、耐酸性も強く、感光性組成物材料として大変有用である。

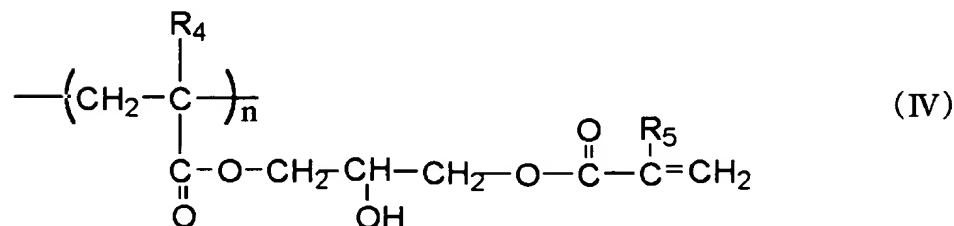
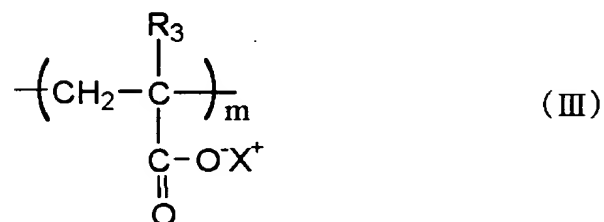
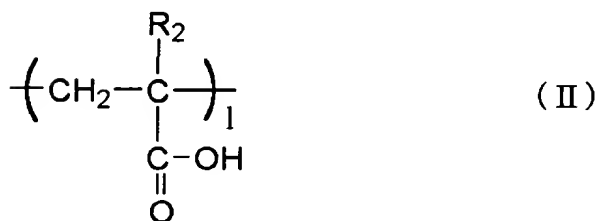
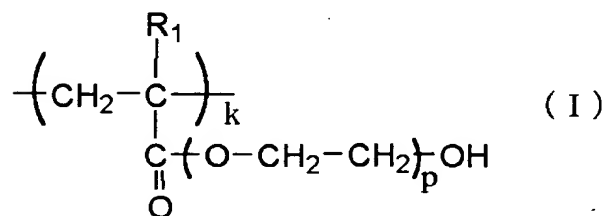
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水性現像液で現像可能であり、良好なパターンニング性を有する、架橋性高分子化合物及び感光性組成物ならびにそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) ~ (IV) (に示される構成単位を含有し、(II) (III) (IV) の各構成単位の比率が、 $60 \text{ mol } \% \leq (l+m+n) \leq 98 \text{ mol } \%$ 、かつ $15 \text{ mol } \% \leq n \leq 70 \text{ mol } \%$ の範囲とする。

【化 1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-007728
受付番号	50000037584
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 1月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 1月17日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 2 6 9 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 5 日
[変更理由] 新規登録
住 所 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地
氏 名 東洋合成工業株式会社